

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. Dezember 2000 (21.12.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 00/76989 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07D 301/00,
301/32, C01B 15/01, 15/013

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Is, Theodor-Heuss-Anlage 12,
D-68165 Mannheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/05319

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. Juni 2000 (08.06.2000)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO,
NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Ausgaben zur Priorität:
199 26 725.1 11. Juni 1999 (11.06.1999) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eura-
sisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US*): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

Veröffentlicht:

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): TELES, Joaquim,
Henrique [PT/DE]; Ziegeleistrasse 25a, D-67122 Altrip
(DE). WALCH, Andreas [DE/DE]; Roseggerweg 5,
D-74193 Schwaigern (DE). RIEBER, Norbert [DE/DE];
Liebfrauenstrasse 1c, D-68259 Mannheim (DE). IF-
FLAND, Gabrielle [DE/DE]; Verschaffeltstrasse 28,
D-67071 Ludwigshafen (DE).

— Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR REACTING ORGANIC COMPOUNDS WITH HYDROGEN PEROXIDE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR UMSETZUNG ORGANISCHER VERBINDUNGEN MIT WASSERSTOFFPEROXID

(57) Abstract: The invention relates to a method for reacting organic compounds with a hydrogen-peroxide solution. The method is characterised in that each concentration of dissolved anions and cations in the hydrogen-peroxide solution which is used, is less than 100 ppm. The invention also relates to methods for reducing the salt concentration in hydrogen-peroxide solutions, to the use of hydrogen-peroxide solutions produced by this method for reacting an organic compound and to an integrated method for producing a hydrogen-peroxide solution, based on a conventional method using anthraquinone, containing one or more stages for reducing the salt concentration.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Umsetzung von organischen Verbindungen mit einer Wasserstoffperoxid-Lösung, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration an gelösten Anionen und Kationen in der verwendeten Wasserstoffperoxid-Lösung jeweils kleiner als 100 ppm ist. Die Erfindung betrifft des weiteren Verfahren zur Reduktion der Salzkonzentration in Wasserstoffperoxid-Lösungen, die Verwendung der so erhaltenen Wasserstoffperoxid-Lösungen zur Umsetzung einer organischen Verbindung, sowie ein integriertes Verfahren zur Herstellung einer Wasserstoffperoxid-Lösung auf der Basis eines herkömmlichen Anthrachinonverfahrens, welches einen oder mehrere Schritte zur Reduktion der Salzkonzentration beinhaltet.

WO 00/76989 A2

**Verfahren zur Umsetzung organischer Verbindungen mit
Wasserstoffperoxid**

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Umsetzung einer organischen Verbindung mit einer Wasserstoffperoxid-Lösung in Gegenwart eines Neben-
gruppenmetallatome enthaltenden Katalysators, wobei die Menge an gelösten
10 Salzen in dem Reaktionsgemisch reduziert ist.

Die Erfindung betrifft des weiteren Verfahren zur Reduktion der Salz-
konzentration in Wasserstoffperoxid-Lösungen.

15 Die Erfindung betrifft ferner ein integriertes Verfahren zur Herstellung einer Wasserstoffperoxid-Lösung auf der Basis eines herkömmlichen Anthrachinon-
verfahrens, welches einen oder mehrere Schritte zur Reduktion der Salz-
konzentration beinhaltet.

20 Aus der Literatur ist bekannt, daß Epoxide durch Umsetzung von Olefinen und Wasserstoffperoxid in Gegenwart Titanatome enthaltender Zeolith-Katalysatoren
hergestellt werden können (siehe z.B. EP-A 0 100 119).

Bei dieser Umsetzung bilden sich immer Nebenprodukte, die formal aus der
25 Addition von Wasser oder Alkoholen an das Epoxid entstehen (z.B. Diole oder deren Monoether). Um diese Nebenreaktionen zu unterdrücken, wurde bisher
entweder die Azidität des Katalysators verringert (z.B. durch eine Vorbehandlung mit basischen Verbindungen oder durch Silylierung der Oberfläche), oder es
wurden der Reaktionslösung basische, neutrale oder saure Salze zugesetzt.

30

- EP-A 0 230 949 beschreibt etwa, daß die Zahl der unerwünschten, durch Solvolyse bei der Epoxidierung entstehenden Nebenprodukte durch eine Behandlung des Titanatome enthaltenden Zeolithkatalysators mit geeigneten, Säure neutralisierenden Agenzien vor und/oder während der Epoxidierungsreaktion erheblich reduziert werden kann. So eignen sich zur Neutralisation vor der Epoxidierungsreaktion Verbindungen der Formel $X-Si(R)_3$, mit $X = Cl, Br, I, CH_3CON-Si-(CH_3)_3, CF_3COON-Si-(CH_3)_3, (R)_3-Si-NH$ oder eine Imidazolylgruppe und mit $R = C_{1-4}$ Alkyl, Aryl oder C_{1-4} Alkaryl.
- 10 EP-A 0 230 949 offenbart ferner, daß sich die Neutralisierung des Katalysators mit wasserlöslichen basischen Substanzen wahlweise vor und/oder während der Epoxidierung durchführen läßt. Hierbei wird angegeben, daß bei einer kontinuierlichen Fahrweise dem Wasserstoffperoxid-Feed 0,0001 bis 0,1 Gew.-% eines derartigen Neutralisationsmittels zugesetzt wird.
- 15 Laut EP-A-0 712 852 läßt sich die Selektivität der Titansilikalit-katalysierten Olefinepoxidierung durch die Zugabe geringer Mengen nichtbasischer Salze, etwa $LiCl, NaNO_3, K_2SO_4$ und $NH_4H_2PO_4$, erhöhen. Es wird angegeben, daß die Konzentration nichtbasischer Salze in der flüssigen Phase der Reaktionszone nicht höher als 0,02M sein sollte, während Konzentrationen unter 0,00001M nur geringe oder gar keine Auswirkungen auf die Epoxidierungsselektivität zeigen.
- 20 Gemäß Clerici et al. (*J. Catalysis* 140, 71-83; 1993) senken vergleichsweise hohe Konzentrationen nichtbasischer Salze wie etwa $LiCl$ oder $NaNO_3$ die Epoxidierungsrate bestimmter Olefine und wirken sich darüber hinaus auch nachteilig auf die Selektivität der Epoxidierung aus. Auch höhere Konzentrationen basischer Salze führen zu einem starken Aktivitätsverlust des TS1-Katalysators.
- 25 Gemäß EP-A1-0 757 043 führt die Zugabe neutral oder sauer reagierender Salze vor oder während der Titansilikalit-katalysierten Epoxidierung von Olefinen mit
- 30

- 3 -

Wasserstoffperoxid zu einer verringerten Nebenproduktbildung. Hierbei wird es im Vergleich mit bekannten Verfahren, insbesondere der basischen Neutralisation gemäß EP 0 230 949, als vorteilhaft angesehen, daß sich eine Variation der Menge des zur Behandlung des Katalysators eingesetzten Stoffes nicht nachteilig auf die katalytische Aktivität des Katalysators bei der Epoxidierungsreaktion auswirkt. Im Beispiel 18 ist ein kontinuierlicher Versuch beschrieben, bei dem Ammoniumnitrat (0,1 mol/kg Feed = 8000 ppm) zugegeben wird.

Im Stand der Technik wird nirgends berücksichtigt, daß kommerziell verfügbares Wasserstoffperoxid von vornherein gelöste Salze enthält, die zum Zwecke der Stabilisierung dienen (etwa 0,01 – 0,025 Gew.-% = 100 – 250 ppm = 0,001 – 0,0025 M Phosphat und 0,005 – 0,01 Gew.-% = 50 – 100 ppm = 0,001 – 0,002 M Nitrat; vgl. Beispiel 1).

Darüber hinaus weisen die im Stand der Technik zur Erhöhung der Epoxidierungselektivität beschriebenen Methoden verschiedene Nachteile auf. So ist etwa eine Vorbehandlung des Katalysators mit einem basischen Salz oder einem Silylierungsmittel aufwendig und muß zudem regelmäßig wiederholt werden. Des weiteren verursacht der Zusatz von Salzen zu dem Reaktionsgemisch zusätzliche Kosten. Schließlich bilden die Salze, und hierbei insbesondere die Ammoniumsalze, unerwünschte Nebenprodukte, beispielsweise vicinale Aminoalkohole durch Reaktion der im Gleichgewicht immer vorhandenen freien Amine mit dem Epoxid.

Somit bestand die primäre Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, ein Verfahren zur Erhöhung der Selektivität bei der Umsetzung einer organischen Verbindung mit Wasserstoffperoxid bereitzustellen, das die Nachteile des Stands der Technik nicht aufweist.

Im Gegensatz zu der im Stand der Technik durchgängig enthaltenen und eindeutigen Lehre wurde nun überraschenderweise gefunden, daß eine Erhöhung

- 4 -

der Selektivität bei der Umsetzung einer organischen Verbindung mit einer Wasserstoffperoxid-Lösung unter Verwendung eines Nebengruppenmetallatome enthaltenden Katalysators ohne jegliche Vorbehandlung des Katalysators mit basischen Verbindungen oder Silylierungsagenzien und ohne den Zusatz von
5 basischen, neutralen oder sauren Salzen zur Reaktionslösung möglich ist, wenn die Menge an gelösten Salzen in dem Reaktionsgemisch auf ein Minimum reduziert wird.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Umsetzung einer
10 organischen Verbindung mit einer Wasserstoffperoxid-Lösung, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration an gelösten Anionen und Kationen in der verwendeten Wasserstoffperoxid-Lösung jeweils kleiner als 100 ppm ist.

Die Erfindung betrifft insbesondere ein Verfahren, bei dem die Umsetzung einer
15 organischen Verbindung in Gegenwart eines Nebengruppenmetallatome enthaltenden Katalysators stattfindet.

Es wurde gefunden, daß die Verwendung einer Wasserstoffperoxid-Lösung, welche maximal 60 ppm Phosphat, 30 ppm Nitrat, 30 ppm Natrium und 5 ppm
20 Kalium enthält, besonders vorteilhaft ist.

Besonders bevorzugt wird im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens eine wäßrige Wasserstoffperoxid-Lösung eingesetzt. Die Konzentration der bevorzugt eingesetzten wäßrigen Wasserstoffperoxid-Lösung kann zwischen 1 und 70-Gew.-
25 % liegen, bevorzugt ist eine Konzentration zwischen 5 und 60 Gew.-%, besonders bevorzugt ist eine Konzentration zwischen 10 und 50 Gew.-%.

Unter den Reaktionen, die im erfindungsgemäßen Verfahren möglich sind, seien beispielhaft die folgenden genannt:

die Epoxidation von Olefinen wie z.B. die Herstellung von Propenoxid aus Propen und H_2O_2 ;

Hydroxylierungen wie z.B. die Hydroxylierung mono-, bi- oder polycyclischer Aromaten zu mono-, di- oder höher substituierten Hydroxyaromaten, beispielsweise
5 die Umsetzung von Phenol und H_2O_2 zu Hydrochinon;

die Oximbildung aus Ketonen unter Anwesenheit von H_2O_2 und Ammoniak (Ammonoximierung), beispielsweise die Herstellung von Cyclohexanonoxim aus
10 Cyclohexanon;

die Baeyer-Villiger-Oxidation.

Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren Olefine umgesetzt.

15

Das eingesetzte Olefin kann eine beliebige organische Verbindung sein, die mindestens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthält. Sie kann aliphatischer, aromatischer oder cycloaliphatischer Natur sein, sie kann aus einer linearen oder einer verzweigten Struktur bestehen. Vorzugsweise enthält das
20 Olefin 2 bis 30 C-Atome. Es kann mehr als eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung vorhanden sein, so etwa in Dienen oder Trienen. Das Olefin kann zusätzliche funktionelle Gruppen wie Halogenatome, Carboxylgruppen, Carbon-esterfunktionen, Hydroxylgruppen, Etherbrücken, Sulfidbrücken, Carbonylfunktionen, Cyanogruppen oder Nitrogruppen enthalten.

25

Als Beispiele für solche organischen Verbindungen mit mindestens einer C-C-Doppelbindung seien folgende Alkene genannt:

Ethen, Propen, 1-Buten, 2-Buten, Isobuten, Butadien, Pentene, Piperylen, Hexene,
30 Hexadiene, Heptene, Octene, Diisobuten, Trimethylpenten, Nonene, Decen, Undecene, Dodecene, Tridecene, Tetra- bis Eicosene, Tri- und Tetrapropen,

- 6 -

Polybutadiene, Polyisobutene, Isoprene, Terpene, Geraniol, Linalool, Linalylacetat, Methylen cyclopropan, Cyclopenten, Cyclohexen, Norbornen, Cyclohepten, Vinylcyclohexan, Vinyloxiran, Vinylcyclohexen, Styrol, Cycloocten, Cyclooctadien, Vinylnorbornen, Inden, Tetrahydroinden, Methylstyrol, Dicyclopentadien,
5 Divinylbenzol, Cyclododecen, Cyclododecatrien, Stilben, Diphenylbutadien, Vitamin A, Betacarotin, Vinylidenfluorid, Allylhalogenide, Crotylchlorid, Methallylchlorid, Dichlorbuten, Allylalkohol, Methallylalkohol, Butenole, Butendiole, Cyclopentendiole, Pentenole, Octadienole, Tridecenole, ungesättigte Steroide, Ethoxyethen, Isoeugenol, Anethol, ungesättigte Carbonsäuren wie z.B.
10 Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Vinylessigsäure, ungesättigte Fettsäuren, wie z.B. Ölsäure, Linolsäure, Palmitinsäure, natürlich vorkommende Fette und Öle.

Auch Mischungen der genannten Olefine können nach dem erfindungsgemäßen
15 Verfahren epoxidiert werden.

Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren Alkene verwendet, die 2 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten. Besonders bevorzugt werden Ethen, Propen, und Buten umgesetzt. Insbesondere eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren für
20 die Epoxidierung von Propen zu Propylenoxid.

Als Katalysatoren sind prinzipiell alle heterogenen Katalysatoren denkbar, die für die Umsetzung einer organischen Verbindung mit einer Wasserstoffperoxid-Lösung geeignet sind.

25 Bevorzugt werden dabei Katalysatoren verwendet, die ein poröses oxidisches Material wie beispielsweise einen Zeolith umfassen. Vorzugsweise werden Katalysatoren eingesetzt, die als poröses oxidisches Material einen Titan-, Vanadium-, Chrom-, Niob- oder Zirkoniumhaltigen Zeolith umfassen.

30

- 7 -

- Dabei sind im einzelnen Titan-, Vanadium-, Chrom-, Niob-, Zirkoniumhaltige Zeolithe mit Pentasil-Zeolith-Struktur, insbesondere die Typen mit röntgenografischer Zuordnung zur ABW-, ACO-, AEI-, AEL-, AEN-, AET-, AFG-, AFI-, AFN-, AFO-, AFR-, AFS-, AFT-, AFX-, AFY-, AHT-, ANA-, APC-, APD-,
5 AST-, ATN-, ATO-, ATS-, ATT-, ATV-, AWO-, AWW-, BEA, BIK-, BOG-, BPH-, BRE-, CAN-, CAS-, CFI-, CGF-, CGS-, CHA-, CHI-, CLO-, CON-, CZP-, DAC-, DDR-, DFO-, DFT-, DOH-, DON-, EAB-, EDI-, EMT-, EPI-, ERI-, ESV-, EUO-, FAU-, FER-, GIS-, GME-, GOO-, HEU-, IFR-, ISV-, ITE-, JBW-, KFI-, LAU-, LEV-, LIO-, LOS-, LOV-, LTA-, LTL-, LTN-, MAZ-, MEI-, MEL-, MEP-, MER-,
10 MFI-, MFS-, MON-, MOR-, MSO-, MTF-, MTN-, MTT-, MTW-, MWW-, NAT-, NES-, NON-, OFF-, OSI-, PAR-, PAU-, PHI-, RHO-, RON-, RSN-, RTE-, RTH-, RUT-, SAO-, SAT-, SBE-, SBS-, SBT-, SFF-, SGT-, SOD-, STF-, STI-, STT-, TER-, THO-, TON-, TSC-, VET-, VFI-, VNI-, VSV-, WEI-, WEN-, YUG-, ZON-Struktur sowie zu Mischstrukturen aus zwei oder mehr der vorgenannten Strukturen.
- 15 Denkbar sind für den Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren weiterhin titanhaltige Zeolithe mit der Struktur des UTD-1, CIT-1 oder CIT-5. Als weitere titanhaltige Zeolithe sind solche mit der Struktur des ZSM-48 oder ZSM-12 zu nennen.
- 20 Als besonders bevorzugt sind für das erfindungsgemäße Verfahren Ti-Zeolithe mit MFI-, MEL- oder MFI/MEL-Mischstruktur anzusehen. Als weiter bevorzugt sind im einzelnen die Ti-enthaltenden Zeolith-Katalysatoren, die im allgemeinen als „TS-1“, „TS-2“, „TS-3“ bezeichnet werden, sowie Ti-Zeolithe mit einer zu -Zeolith isomorphen Gerüststruktur zu nennen.
- 25 Insbesondere bevorzugt wird im erfindungsgemäßen Verfahren ein heterogener Katalysator, der das titanhaltige Silikalit TS-1 umfaßt, verwendet.
- Dabei ist es im erfindungsgemäßen Verfahren möglich, als Katalysator das poröse
30 oxidische Material an sich zu verwenden. Selbstverständlich ist es jedoch auch möglich, als Katalysator einen Formkörper einzusetzen, der das poröse oxidische

Material umfaßt. Dabei können zur Herstellung des Formkörpers, ausgehend von dem porösen oxidischen Material, alle Verfahren gemäß dem Stand der Technik eingesetzt werden.

- 5 Vor, während oder nach dem einen oder mehreren Formgebungsschritten in diesen Verfahren können auf das Katalysatormaterial Edelmetalle in Form geeigneter Edelmetallkomponenten, beispielsweise in Form von wasserlöslichen Salzen aufgebracht werden. Vorzugsweise wird dieses Verfahren angewendet, um Oxidationskatalysatoren auf der Basis von Titan- oder Vanadiumsilikaten mit
- 10 Zeolithstruktur herzustellen, wobei Katalysatoren erhältlich sind, die einen Gehalt von 0,01 bis 30 Gew.-% an einem oder mehreren Edelmetallen aus der Gruppe Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium, Platin, Rhenium, Gold und Silber aufweisen. Derartige Katalysatoren sind beispielsweise in der DE-A 196 23 609.6 beschrieben, die hiermit bzgl. der darin beschriebenen Katalysatoren voll
- 15 umfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung durch Bezugnahme aufgenommen wird.

- Selbstverständlich können die Formkörper konfektioniert werden. Sämtliche Verfahren zur Zerkleinerung sind dabei denkbar, beispielsweise durch Splittung oder
- 20 Brechen der Formkörper, ebenso so weitere chemische Behandlungen.

Dem Fachmann wird einleuchten, daß die eingesetzten Katalysatoren bis zu etwa 60 Gew.-% Bindemittel bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators enthalten können.

- 25 Das erfindungsgemäße Verfahren kann prinzipiell mit allen üblichen Umsetzungsfahrweisen und in allen üblichen Reaktortypen durchgeführt werden, beispielsweise in Suspensionsfahrweise oder in einer Festbettanordnung. Man kann kontinuierlich oder diskontinuierlich arbeiten. Vorzugsweise wird die
- 30 erfindungsgemäße Umsetzung jedoch in einer Festbettapparatur durchgeführt.

- 9 -

Vorteilhafterweise wird das erfindungsgemäße Verfahren bei einem Druck von 1 bis 100 bar durchgeführt.

Als Lösungsmittel eignen sich beispielsweise Wasser, Alkohole, z.B. Methanol, Ethanol, iso-Propanol oder tert.-Butanol, oder Mischungen hiervon. Bevorzugt werden als Lösungsmittel Mischungen aus Methanol und Wasser, besonders bevorzugt wird Methanol eingesetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in der Regel bei Temperaturen von 0°C bis 100°C, bevorzugt bei 20 bis 90°C und besonders bevorzugt bei 25 bis 60°C durchgeführt.

Eine für die Verwendung im erfindungsgemäßen Verfahren geeignete Wasserstoffperoxid-Lösung, welche nur geringe Mengen an gelösten Salzen enthält, läßt sich auf verschiedene Weisen erhalten. Beispielsweise kann man die Salzkonzentrationen in einer fertigen, etwa einer kommerziellen Wasserstoffperoxid-Lösung reduzieren.

Dementsprechend betrifft die vorliegende Erfindung auch Verfahren zur Reduktion der Salzkonzentration in einer Wasserstoffperoxid-Lösung, und hierbei insbesondere Verfahren, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Wasserstoffperoxid-Lösung mit einem Ionenaustauscher behandelt wird.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren können prinzipiell Kationenaustauscher und Anionenaustauscher eingesetzt werden.

Wird nur ein Typ Ionenaustauscher verwendet, so ist der Einsatz mindestens eines Anionenaustauschers bevorzugt und der eines schwach basischen Anionenaustauschers besonders bevorzugt.

- 10 -

Werden mehrere Ionenaustauscher verwendet, so können sie gleichzeitig oder nacheinander eingesetzt werden. Bevorzugt ist eine sequentielle Behandlung mit mindestens einem Kationenaustauscher, gefolgt von einer Behandlung mit mindestens einem Anionenaustauscher. Als Anionenaustauscher wird ein schwach basischer Anionenaustauscher bevorzugt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung lassen sich grundsätzlich alle dem Fachmann bekannten Ionenaustauscher einsetzen, beispielsweise organische Ionenaustauscher, etwa auf Polystyrolbasis, oder anorganische Ionenaustauscher, etwa Hydrotalcite sowie andere Schichtsilikate, die austauschbare Carbonat-, Hydrogencarbonat- oder Hydroxidgruppen enthalten können.

Beispiele für die im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugten schwach basischen Anionenaustauscher sind Polystyrolharze mit tertiären Amingruppen, etwa die kommerziell erhältlichen Anionenaustauscher Lewatit MP62 und Lewatit MP 63 (Bayer AG) sowie Dowex MWA/1 und Dowex AMW-500 (Dow Chemical). Darüber hinaus ist auch die Verwendung stark basischer Ionenaustauscher, etwa quartäre Ammoniumgruppen enthaltender Polystyrolharze (mit Hydroxid-Gegenionen), denkbar. Beispielfhaft seien hierbei die kommerziell erhältlichen Austauscher Lewatit OC-1950 (Bayer AG) sowie Dowex 1, Dowex 2, Dowex 11, Dowex 21K und Dowex 550A (Dow Chemical) genannt.

Die Bedingungen bei der Behandlung der Wasserstoffperoxid-Lösung mit dem Ionenaustauscher oder den Ionenaustauschern der Wahl sollen so gewählt werden, daß die nach dieser Behandlung erhaltene Wasserstoffperoxid-Lösung eine möglichst geringe Menge an Anionen und Kationen enthält.

Bevorzugterweise ist die Konzentration an gelösten Anionen oder Kationen in der Wasserstoffperoxid-Lösung nach der Behandlung jeweils kleiner als 100 ppm, besonders bevorzugt enthält die Wasserstoffperoxid-Lösung nach der Behandlung

- 11 -

mit einem oder mehreren Ionenaustauschern maximal 60 ppm Phosphat, 30 ppm Nitrat, 30 ppm Natriumionen und 5 ppm Kaliumionen.

- Die Einstellung der Parameter bei der erfindungsgemäßen Behandlung der Wasserstoffperoxid-Lösung mit dem Ionenaustauscher oder den Ionenaustauschern der Wahl, beispielsweise im Hinblick auf Temperatur, Druck, Fließgeschwindigkeit etc., liegt innerhalb des Erfahrungsbereichs des Fachmanns, sollte aber so gewählt werden, daß eine möglichst geringe Zersetzung stattfindet.
- 10 Die vorliegende Erfindung betrifft ferner die Verwendung einer Wasserstoffperoxid-Lösung, deren Konzentration an gelösten Salzen mittels eines erfindungsgemäßen Verfahrens reduziert wurde, bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Umsetzung einer organischen Verbindung.
- 15 Eine für die Verwendung im erfindungsgemäßen Verfahren geeignete Wasserstoffperoxid-Lösung, welche nur geringe Mengen an gelösten Salzen enthält, läßt sich auch dadurch erhalten, daß bereits bei der Herstellung der Wasserstoffperoxid-Lösung die Salzkonzentration reduziert wird.
- 20 Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein integriertes Verfahren für die Herstellung von Wasserstoffperoxid auf der Basis eines herkömmlichen Anthrachinonverfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß es die folgenden Schritte umfaßt: Extraktion der (a) Arbeitslösung mit Wasser und (b) Behandlung mit einem oder mehreren Ionenaustauschern.
- 25 Das zur Extraktion der Arbeitslösung verwendete Wasser weist hierbei vorzugsweise einen Phosphat-, Nitrat- und Natriumionengehalt auf, der eine unter sicherheitstechnischen Aspekten unbedenkliche Extraktion gewährleistet, d.h. in der Regel jeweils etwa 100 ppm bis maximal etwa 150 ppm.

Das Anthrachinonverfahren, mittels dessen praktisch die gesamte Menge des weltweit produzierten Wasserstoffperoxids (> 2 Mio. t/a) hergestellt wird, beruht auf der katalytischen Hydrierung einer Anthrachinon-Verbindung zur entsprechenden Anthrahydrochinon-Verbindung, nachfolgender Umsetzung derselben mit Sauerstoff unter Bildung von Wasserstoffperoxid und anschließender Abtrennung des gebildeten Wasserstoffperoxids durch Extraktion. Der Katalysezyklus wird durch erneute Hydrierung der rückgebildeten Anthrachinon-Verbindung geschlossen.

10 Dabei werden die verwendeten Anthrachinon-Verbindungen in der Regel in einem Gemisch mehrerer organischer Lösungsmittel gelöst. Die resultierende Lösung wird als Arbeitslösung bezeichnet. Diese Arbeitslösung wird beim Anthrachinon-Verfahren in der Regel kontinuierlich durch die oben beschriebenen Stufen des Verfahrens geführt.

15

Einen Überblick über das Anthrachinon-Verfahren gibt Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Aufl., Bd. A13, S. 447-456.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner die Verwendung einer mittels des erfindungsgemäßen integrierten Verfahrens hergestellten Wasserstoffperoxid-Lösung bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Umsetzung einer organischen Verbindung.

20 Anhand der nachfolgenden Beispiele soll die vorliegende Erfindung näher erläutert werden. Die Erfindung ist jedoch keineswegs auf diese Beispiele beschränkt.

BEISPIELE

Beispiel 1:

5

Tabelle 1 zeigt beispielhaft typische Phosphat-, Nitrat- und Natriumionengehalte 6 verschiedener kommerziell erhältlicher wäßriger Wasserstoffperoxid-Lösungen:

Kommerziell erhältliche Wasserstoffperoxid- Lösung	Konz. [Gew.-%]	P-Gehalt [als PO_4^{3-}]	N-Gehalt [als NO_3^-]	Gehalt an Natriumione n
Lösung A	30	160 ppm	50 ppm	30 ppm
Lösung B	40	100 ppm	32 ppm	23 ppm
Lösung C	30	175 ppm	106 ppm	50 ppm
Lösung D	50	220 ppm	130 ppm	60 ppm
Lösung E	30	37 ppm	35 ppm	11 ppm
Lösung F	50	67 ppm	67 ppm	19 ppm
Lösung G	20	100 ppm	30 ppm	20 ppm

- 10 Tabelle 1: Übersicht über den Phosphat-, Nitrat- und Natriumionengehalt einiger handelsüblicher wäßriger Wasserstoffperoxid-Lösungen

Beispiel 2:

- 15 Eine luftoxidierte Lösung von 2-Ethylanthrahydrochinon (ca. 12 Gew.-% in einem Gemisch aus alkylsubstituierten aromatischen Kohlenwasserstoffen ($\text{C}_9\text{-C}_{11}$) und Tetrabutylharnstoff) wurde mit Wasser, das 67 ppm Phosphat-, 33 ppm Nitrat- und 33 ppm Natriumionen enthielt, extrahiert. Die im Wasser enthaltenen Ionen dienten als Stabilisatoren, um eine Zersetzung des Wasserstoffperoxids
- 20 während der Extraktion zu vermeiden. Es wurde eine etwa 39%-ige, wäßrige Wasserstoffperoxid-Lösung erhalten, die 40 ppm Phosphat, 20 ppm Nitrat, 20 ppm Natriumionen und weniger als 1 ppm Kaliumionen enthielt.

Beispiel 3:

Die Wasserstoffperoxid-Lösung aus Beispiel 2 wurde bei 10 - 20°C mit einer Leerrohrgeschwindigkeit von ca. 5 m/h über eine Kolonne mit einer Höhe von
5 80 cm und einem Durchmesser von 2 cm (entsprechend einer Belastung von 1700 g/h) geleitet, die mit einem schwach basischen Anionenaustauscher (Lewatit MP62, Fa. Bayer AG) gefüllt war. Nach dieser Behandlung enthielt die Wasserstoffperoxid-Lösung nur noch 10 - 20 ppm Phosphat und 10 - 16 ppm Nitrat, die Natriumionen- und Wasserstoffperoxid-Konzentrationen waren
10 innerhalb der Meßgenauigkeit unverändert.

Beispiel 4: Vergleichsbeispiel

Circa 20 g titansilikalithaltige, gemäß WO 97/46386 hergestellte Katalysatorstränge wurden ohne weitere Vorbehandlung in einen Rohrreaktor (Höhe: 13,0 cm, Durchmesser: 7 cm) eingefüllt. Durch den so erhaltenen Festbettreaktor wurde ein Gemisch aus Propylen (8 g/h), der 39%-igen wäßrigen Wasserstoffperoxid-Lösung aus Beispiel 2 (9 g/h) und Methanol (49 g/h) geleitet. Die Reaktionstemperatur wurde so gewählt, daß ein Wasserstoffperoxidumsatz von
20 etwa 96% erhalten wurde, und lag demgemäß zwischen 39 und 45°C. Der Druck betrug 20 bar. Die Selektivität der Umsetzung zu Propylenoxid betrug, gemessen an der Menge des umgesetzten Wasserstoffperoxids, während der ersten 170 Betriebsstunden 91%.

Beispiel 5:

Die Durchführung erfolgte analog zu Beispiel 4, mit dem Unterschied, daß die Wasserstoffperoxid-Lösung mit der verminderten Salzkonzentration aus Beispiel 3 eingesetzt wurde. Die Selektivität der Umsetzung zu Propylenoxid betrug,
30 gemessen an der Menge des umgesetzten Wasserstoffperoxids, während der ersten 300 Betriebsstunden 96%.

Beispiel 6: Vergleichsbeispiel

Die Durchführung erfolgte analog zu Beispiel 4, mit dem Unterschied, daß eine
5 kommerzielle wäßrige 20%-ige Wasserstoffperoxid-Lösung eingesetzt wurde, die
100 ppm Phosphat, 30 ppm Nitrat und 20 ppm Natriumionen enthielt. Die
Feedmengen betrugen 16,1 g/h (Propen), 33 g/h (Wasserstoffperoxid-Lösung) und
79,8 g/h (Methanol). Die Selektivität der Umsetzung zu Propylenoxid betrug,
gemessen an der Menge des umgesetzten Wasserstoffperoxids, während der ersten
10 300 Betriebsstunden 82%.

Beispiel 7:

Die Durchführung erfolgte analog zu Beispiel 6, mit dem Unterschied, daß die
15 kommerzielle wäßrige 20%-ige Wasserstoffperoxid-Lösung zunächst bei 10 bis
20°C mit einer Leerrohrgeschwindigkeit von ca. 1,3 m/h über eine Kolonne mit
einer Höhe von 160 cm und einem Durchmesser von 2 cm (entsprechend einer
Belastung von 450 g/h) geleitet wurde, die mit einem schwach basischen
Anionenaustauscher (Lewatit MP62, Fa. Bayer AG) gefüllt war. Nach dieser
20 Behandlung enthielt die Wasserstoffperoxid-Lösung nur noch 10 - 20 ppm
Phosphat und 10 - 16 ppm Nitrat, die Natriumionen- und Wasserstoffperoxid-
Konzentrationen waren innerhalb der Meßgenauigkeit unverändert. Die
Selektivität der Umsetzung zu Propylenoxid betrug, gemessen an der Menge des
umgesetzten Wasserstoffperoxids, während der ersten 300 Betriebsstunden 91%.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Umsetzung einer organischen Verbindung mit einer
5 Wasserstoffperoxid-Lösung, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration
an gelösten Anionen und Kationen in der verwendeten Wasserstoffperoxid-
Lösung jeweils kleiner als 100 ppm ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung der
10 organischen Verbindung in Gegenwart eines Nebengruppenmetallatome
enthaltenden Katalysators stattfindet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die
Umsetzung der organischen Verbindung in Gegenwart eines Titanatome
15 enthaltenden Zeolith-Katalysators stattfindet.
4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
daß die bei der Umsetzung der organischen Verbindung eingesetzten Wasser-
stoffperoxid-Lösung jeweils maximal 60 ppm Phosphat, 30 ppm Nitrat,
20 30 ppm Natrium und 5 ppm Kalium enthält.
5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
daß eine wäßrige Wasserstoffperoxid-Lösung eingesetzt wird.
- 25 6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
daß die eingesetzte organische Verbindung ein Olefin ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die
organische Verbindung Propen ist, der Nebengruppenmetallatome enthaltende
30 Katalysator ein Silikalit TS-1 ist und die Wasserstoffperoxid-Lösung eine

- 17 -

wäßrige Lösung mit einer Konzentration an Wasserstoffperoxid von 1 bis 70 Gew.-% ist.

8. Verfahren zur Reduktion der Salzkonzentration einer Wasserstoffperoxid-Lösung, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasserstoffperoxid-Lösung mit
5 mindestens einem Ionenaustauscher behandelt wird.
9. Verwendung einer Wasserstoffperoxid-Lösung, deren Salzkonzentration gemäß Anspruch 8 reduziert wurde, zur Umsetzung einer organischen
10 Verbindung.
10. Verfahren für die Herstellung einer Wasserstoffperoxid-Lösung auf der Basis eines herkömmlichen Anthrachinonverfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß es die folgenden Schritte umfaßt:
15
 - (a) Extraktion der Arbeitslösung mit Wasser, welches einen Phosphat-, Nitrat- und Natriumionengehalt von jeweils maximal 1000 ppm aufweist, und
 - (b) Behandlung mit mindestens einem Ionenaustauscher.